

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-208809

(43) Date of publication of application : 12.08.1997

(51) Int.Cl. C08L 63/00
C08K 3/36
C08K 9/02
H01L 23/29
H01L 23/31

(21) Application number : 08-037081 (71) Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22) Date of filing : 01.02.1996 (72) Inventor : SUZUKI KAZUHIKO
OGAWA HIROSHI
NAKAGAWA HIDEYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR SEALING AND MOISTURE-ADSORBING FILLER USED THEREFOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. for semiconductor sealing which contains a filler excellent in miscibility and dispersibility in a resin and excellent in water-adsorbing properties and water retention in the resin by selecting a specific amorphous silica having a fixed particle shape as the filler.

SOLUTION: This compsn. contains an epoxy resin, a hardner, and an inorg. filler in an amt. of 65-90wt.% of the compsn. At least 5wt.% of the filler is fixed-shape amorphous silica particles, pref. substantially spherical particles, having an average particle size of 0.5-30 μ m, a specific surface area of 5-60m²/g, an equilibrium moisture adsorption (at 50%RH) of 5-15%, and a bulk density of 0.40-1.4g/ml. Further pref. the particles contain U and Th each in a concn. of 1ppb or lower and have such adsorption characteristics that the amt. of water adsorbed reaches the equilibrium within 50hr at 50%RH.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3471514

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(20) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208809

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl.⁵
C 08 L 63/00
C 08 K 3/36
9/02
H 01 L 23/20
23/31

該列記号
NKK
NLD

PI
C 08 L 63/00
C 08 K 3/36
9/02
H 01 L 23/30

技術表示箇所
NKK
NLD
R

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-37081

(22) 出願日 平成8年(1996)2月1日

(71) 出願人 000183801

水澤化学工業株式会社
東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

(72) 発明者 鈴木 一彦
東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 小川 寛
東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 中川 英之
東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
水澤化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 邦男

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる吸湿性充填剤

(57) 【要約】

【課題】 水分吸着性及び保持性とその持続性に優れ且つ配合性や成形性にも優れたエポキシ樹脂系の半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる非晶質シリカ定形粒子から成る吸湿性充填剤を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂系半導体封止用樹脂組成物における特定無機充填剤が、平均粒径0.5乃至30μm、比表面積5乃至60m²/gで、嵩密度が0.4乃至1.4g/m³で且つRH50%での平衡水分吸湿量が5乃至15%で且つRH50%での平衡水分吸湿時間が60時間以内である吸湿特性を有する特に球状粒子であることを特徴とする非晶質シリカ定形粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と硬化剤と無機充填剤とを含有するエポキシ樹脂組成物であって、無機充填剤の少なくとも一部として、平均粒径0.5~3.0μm、比表面積6~6.0m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5~15%及び密度0.40~1.4g/m³の非晶質シリカ系定形粒子を含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

【請求項2】 前記シリカ系定形粒子は各々1ppb以下でのH₂及びT_h含有量を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記シリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸湿量が50時間以内で平衡となる吸着特性を有する請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記シリカ系定形粒子が実質上球状粒子である請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子を、その粒子形状が損われないよう300~1300°Cの温度で焼成することにより得られたものである請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至300~1300°Cの温度で焼成することにより得られたものである請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 前記無機充填剤が組成物当り6.5乃至9.0重量%含有され且つ無機充填剤の少なくとも5重量%以上が非晶質シリカ系定形粒子から成ることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 平均粒径0.5~3.0μm、比表面積6~6.0m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5~15%及び密度0.40~1.4g/m³の非晶質シリカ系定形粒子から成ることを特徴とする半導体封止用吸湿性充填剤。

【請求項9】 前記シリカ系定形粒子は各々1ppb以下のH₂及びT_h含有量を有することを特徴とする請求項8記載の吸湿性充填剤。

【請求項10】 前記シリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸湿量が50時間以内で平衡となる吸着特性を有する請求項9または8記載の吸湿性充填剤。

【請求項11】 前記シリカ系定形粒子が実質上球状粒子である請求項8乃至10の何れかに記載の吸湿性充填剤。

【請求項12】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子を、その粒子形状が損われないよう300~1300°Cの温度で焼成することにより得られたものである請求項8乃至11の何れかに記載の吸湿性充填剤。

【請求項13】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶

質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至300~1300°Cの温度で焼成することにより得られたものである請求項8乃至11の何れかに記載の吸湿性充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非晶質シリカ系定形粒子を配合した半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる吸湿性充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、トランジスター、IC、LSI等の半導体素子の封止には、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物が広く使用されている。半導体封止材料としてエポキシ樹脂組成物を使用する理由は、この樹脂組成物が電気的特性、耐湿性、耐熱性、機械的特性、他の部品との接着性等に優れていることによるが、エポキシ樹脂等を增量し、機械的強度を高め、耐熱性、耐湿性等を向上させるため、球状シリカ等の無機充填剤を配合することが広く行われている（例えば、特開平3-205747号、特開平5-217702号、特開平7-161879号公報参照）。

【0003】 しかしながら、従来公知のエポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填剤を含有する組成物から成る半導体封止材料は、これを用いた半導体装置のハンダ付け等に際し、クラックを発生したり或いはその後の経時により電気特性の劣化を来す等の問題を有している。

【0004】 即ち、エポキシ樹脂は、耐湿性に優れた樹脂であるといつても、親水性の官能基を有しているため、若干の吸湿性を有している。また、エポキシ樹脂に配合する無機充填剤の多くの表面活性があり、その内部乃至表面に若干とは言え水分を吸着している。

【0005】 硬化したエポキシ樹脂組成物中に含まれるこれらの水分は、ハンダ付けの際曝される高温によって膨張して、樹脂部分のクラックを発生し、これにより封止状態が破壊されて、半導体装置本体への大気の漏洩が発生することになる。また、封止材に上記クラックが発生しない場合にも、高温によって半導体素子側に移行した水分は電極腐食による断線や水分によるリーク電流を発生させる等のトラブルの原因となる。

【0006】 更に、半導体装置を小型化且つ計量化しようとする要望が大きく、このため封止材の薄みを薄くすべく努力が払われている。しかしながらこの場合、特にエポキシ樹脂中に多量の無機充填剤を配合する場合には、封止材の壁面を通して水分（湿気）が内部に透過する傾向があるが、従来の材料は湿気の遮断についても未だ十分満足できるものではなかった。

【0007】 特開平1-234476号公報には、半導体の収納容器形成用の樹脂中に、シリカゲル等の乾燥剤を添加して、吸湿性を改良することが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術は、半導体封止材における吸湿の問題を乾燥剤の使用により解消しようとする点で注目に値するものであるが、シリカゲル等の乾燥剤は大気中の水分を捕捉するには有効であるものの、半導体封止用樹脂組成物中の水分を長期にわたって安定且つ有効に捕捉するのにはあまり有効でないことがわかった。

【0009】従って、本発明の目的は、従来のエポキシ樹脂系封止材における上記欠点が解消され、水分吸着性及び保持性とその持続性とに優れており、樹脂組成物の配合性や成形性等にも優れている半導体封止用樹脂組成物を提供するにある。

【0010】本発明の他の目的は、エポキシ樹脂への配合性や分散性に優れていると共に、配合樹脂の流動性にも優れており、しかも樹脂中の水分吸着性、水分保持性及びその持続性にも優れている半導体封止用の吸着性充填剤を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、エポキシ樹脂と硬化剤と無機充填剤とを含有するエポキシ樹脂組成物であって、無機充填剤の少なくとも一部として、平均粒径0.5～3.0μm、比表面積5～60m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5～15%及び嵩密度0.40～1.4g/m³の非晶質シリカ系定形粒子、特に球状粒子を含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物が提供される。

【0012】本発明によればまた、平均粒径0.5～3.0μm、比表面積5～60m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5～15%及び嵩密度0.40～1.4g/m³の非晶質シリカ系定形粒子、特に球状粒子から成ることを特徴とする半導体封止用吸湿性充填剤が提供される。

【0013】高機能の半導体装置用の封止剤の用途には、前記シリカ系定形粒子は各々1ppm以下のり及びTH含有量を有することが好ましい。

【0014】また、前記シリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸湿量が50時間以内で平衡となる吸着特性を有することが好ましい。

【0015】本発明に用いる吸湿性充填剤は、これに限らずないが、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子、特に比表面積が400m²/g以上及び細孔容積が0.10m³/g以上の粒子を、その粒子形状が損われないよう300～1300°Cに焼成するか、或いは上記多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至300～1300°Cの温度で焼成することにより得られる。

【0016】本発明の樹脂組成物には、組成物当たり65乃至90重量%の無機充填剤が含有され且つ無機充填剤

の少なくとも重量%、特に20乃至85重量%を非晶質シリカ系定形粒子が占めていることが望ましい。

【0017】

【発明の実施形態】半導体封止用のエポキシ樹脂組成物中の水分を有効に捕捉するには、従来乾燥剤としてはシリカゲルのような比表面積の大きな非晶質シリカが使用されていたという事実からは全く意外なことに、シリカゲルよりもむしろ比表面積のかなり小さくしかも一定範囲の平衡水分吸湿量(RH50%)を有する非晶質シリカ系定形粒子が有効であることを見いたした。

【0018】即ち、本発明で使用する吸湿性充填剤は、0.5～3.0μm、特に1～10μmの平均粒径(電子顕微鏡観察による数平均粒径)と、5～60m²/g、特に10～50m²/gの比表面積(BET法)と、5～15%、特に7～13%の平衡水分吸湿量(RH50%)と、0.40～1.4g/m³、特に0.5～1.3g/m³の嵩密度とを有する非晶質シリカ系定形粒子から成ることが特徴である。

【0019】本明細書において、定形とは不定形に対応する用語であり、粒子の形状が互いに相似形で一定していることを意味しており、例えは球状粒子の場合は、実質上全ての粒子が球状であることを意味している。これは、球状以外の粒子、例えは立方体、六角板状、六角柱状、八面体、十二面体、二十四面体、三十二面体等の多面体においても同様である。

【0020】本発明の非晶質シリカ系定形粒子では、平均粒径が0.5～3.0μmと比較的微細な範囲にありながら、その形状が定形粒子に制御されていることが一つの特徴である。即ち、一般に非晶質の無機粒子は、不定形粒子構造をとるのが難しく、また粒径が微細になればなる程粒子間の凝集傾向も著しく強くなる傾向があるが、本発明に用いる微粒子吸湿性充填剤では、明確な定形粒子形状と、個々の粒子が独立した微細粒子径とを維持している。

【0021】添付図面の図1は、本発明に用いる非晶質シリカ系定形球状粒子の一例の走査型電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)であり、上記事実を明確に示している。

【0022】一方、図2は上記非晶質シリカ系定形粒子のX線回折像であり、シリカ或いはケイ酸塩に特有の回折ピークは一切観測されず、非晶質であることを示している。

【0023】この非晶質シリカ系定形粒子は、前述した0.5乃至3.0μmの粒径を有することも重要である。即ち、この粒子の粒径が前記範囲よりも小さいと、吸湿性には問題はないが、樹脂への配合作業性が低下し、また配合樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて成形性や接着性が低下するので好ましくなく、一方上記範囲よりも大きいと、吸湿速度が小さくなるため好ましくない。

【0024】本発明に用いる非晶質シリカ系定形粒子

は、粒径が均齊であり、著しくシャープな粒度分布を有している。粒度分布は、一般にコールターカウンターによる体積基準の粒径分布として求められ、その表現には種々の形式があるが、一般には大粒径側からの積算値25%に対応する粒径(D₂₅)と積算値75%に対応する粒径(D₇₅)との比で表わすことができる。本発明に用いる非晶質シリカ系定形粒子のD₂₅/D₇₅の値は一般に2以下、特に1.7以下である。

【0025】本発明に用いる非晶質シリカ定形粒子では、比表面積が、非晶質シリカとしては例外的に低い値、即ち6~60m²/gと比較的低い範囲に抑制され、しかも蓄密度が0.40~1.4g/m³と高い値に維持されていながら、平衡水分吸湿量(RH50%)が5~15%と比較的大きな値を維持していることが顯著な特徴である。

【0026】即ち、上記比表面積と平衡水分量とが上記範囲内にあるということは次のことを物語っている。即ち、非晶質シリカ中には種々のサイズの細孔が存在するが、比表面積の測定は窒素ガスの吸着によるものであり、一方平衡水分吸湿量は当然のことながら水分の吸着によるものであるから、この非晶質シリカ定形粒子では、窒素ガスの吸着サイトとなる相対的大径の細孔は比較的少なく、一方水分子の吸着サイトとなる相対的に小径の細孔は比較的多いことを意味している。また、蓄密度との関係では、前述した細孔の内でも比較的大きなもの(細孔半径50オングストローム以上)の量やマクロボア(一般に細孔半径1000オングストローム以上)の量を低減するように粒子中の孔の制御を行っているので、蓄密度がデンスとなり、粉体としての取扱いが容易となり、エポキシ樹脂への配合や分散が容易となるという利点が得られる。

【0027】本発明で用いる吸湿性充填剤は、5~15%の平衡水分吸湿量を有することが水分吸着性、水分保持性及びその持続性に関する重要な特徴である。即ち、上記平衡吸湿量が5%未満では、吸湿できる容量そのものが不十分であり、一方、15%を超えると吸湿性充填剤がエポキシ樹脂配合前に或いは封止材としての使用初期に水分を吸収する傾向があって、水分吸着性の持続性が得られないと共にハンダ付等に際して加熱時に水分を放出する等の欠点がある。平衡吸湿量が6~15%の範囲にある非晶質シリカ系定形粒子は、封止材中の水分を吸着するのに最も適した吸湿速度と吸湿性の持続性とに優れており、加熱下においても水分を急激に放出することがないという特徴を有している。

【0028】添付図面の図3は、本発明の非晶質シリカ系定形粒子、シリカゲル及びゼオライトについて、RH50%における吸湿量と時間との関係をプロットしたグラフであり、カーブがフラットに飽和した量が平衡水分吸湿量である。このグラフから、ゼオライトでは吸湿の立ち上がりが大きいが直ぐに吸湿の飽和を生じ、一方シ

リカゲルでは吸湿速度が遅いのに対して、本発明の非晶質シリカ系定形粒子はそれらの中間の吸湿特性を示すことが了解される。

【0029】本発明で用いるシリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸着量が50時間以内、特に10乃至50時間で平衡状態となる吸湿特性を有することが好ましい。

【0030】また、吸湿剤としての特性と充填剤としての特性を具備するためには、蓄密度が0.40~1.4g/m³の範囲にあることが重要である。即ち、蓄密度が上記範囲よりも低い場合には、充填剤としての粒子強度、顔料性(配合性、分散性)等が低下し、また上記範囲よりも大きいと、吸湿性能等が劣るようになる。

【0031】更に、比表面積が6~60m²/gにあることが、吸湿速度を最適範囲に維持する上で重要なである。比表面積が60m²/gを越えると、吸湿速度が大きくなりすぎ、吸湿性能の持続性に欠けるようになり、一方比表面積が6m²/gを下回ると、吸湿速度が小さすぎて、やはり吸湿性能に劣るようになる。

【0032】【吸湿性充填剤】本発明に用いる吸湿性充填剤は、上記の特性を有するものである限り全て使用できるが、好適には、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子、特に比表面積が400m²/g以上及び細孔容積が0.10m³/g以上の粒子を、その粒子形状が損われないように300~1300°Cで焼成するか、或いは上記多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至300~1300°Cの温度で焼成することにより得られる。即ち、上記の焼成或いはアルカリ処理により、細孔の制御が有効に行われる。

【0033】原料として使用する多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、後述するゼオライトの酸処理による方法、シリカ微粒子の凝集成長法、シリカゲル微粒子分散液の造粒法等により得られる。

【0034】(1) ゼオライトの酸処理

多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、定形の粒子形態を有する結晶性ゼオライトを、その結晶構造が実質的に破壊されるが、その粒子形態が実質上損われない条件下に酸で中和して、該ゼオライト中のアルカリ金属分及びアルミニウム分を除去することにより製造される。

【0035】原料の結晶性ゼオライトとしては、含成及び入半の容易さ、並びに処理の容易さの点から、ゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトP₀、アナルサイム等が使用される。ゼオライトAからは立方体状、ゼオライトP₀からは球状、アナルサイムからは2~4面体状の定形粒子が得られる。球状粒子を得る目的には、ゼオライトP₀がまた多面体粒子としては2~4面体のアナルサイムが好適である。

【0036】用いる酸は、無機酸でも有機酸でも格別の制限なしに使用されるが、経済的には、塩酸、硫酸、硝

酸、リン酸等の酸が使用される。これらの酸は、稀釈水溶液の形で結晶性ゼオライトとの中和反応に用いる。

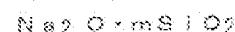
【0037】結晶ゼオライトの水性スラリーに酸を添加すると、酸の添加につれてpHは当然酸性側に移行するが、添加終了後、液のpHは再びアルカリ側に移行し、一定のpH値に飽和する傾向がある。この飽和するpH、即ち安定時pHが7.0乃至3.0、特に6.5乃至4.0の範囲となるように中和を行うことが、粒子形状を損なうことなく、ゼオライトを非晶質化するために好ましい。次いで、水洗、乾燥後焼成し、Na₂O、Al₂O₃に対し等モル以上の酸で処理する。

【0038】酸処理によりアルカリ分及びアルミニウム分を溶出除去されることにより得られる非晶質アルミニナシリカ粒子は、過濾し、必要により水洗し、乾燥し、前記処理に用いる。

【0039】(2) 凝集成長法

多孔質の非晶質シリカ系定形粒子はまた、ケイ酸アルカリ水溶液、水溶性有機高分子及び部分中和量の酸水溶液を混合し、この混合液を放置してケイ酸アルカリの部分中和物から成る粒状物を生成させ、この粒状物を分離した後、酸で中和することによっても得られる。なおこの球状シリカ粒子は、水澤化学工業(株)製の商品名ミズバールとして容易に入手されるものである。

【0040】原料として用いるケイ酸アルカリとしては、下記式



式中、mは1乃至4の数、特に2、5乃至3、5の数である。の組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウムの水溶液を使用する。このケイ酸アルカリの組成は、混合液の安定性と生成する粒状物の収率及び粒子サイズとに関係している。

【0041】ケイ酸アルカリの濃度は、混合液中のSi:O₂としての濃度が3乃至10重量%、特に4乃至8重量%の範囲となるようにするのがよい。

【0042】この方法では、微粒子シリカの凝集成長剤として、水溶性高分子を使用する。凝集成長剤としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)が最も好適であるが、他にアクリルアミド系重合体や、他の水溶性高分子も使用できる。凝集成長剤は、ケイ酸アルカリ溶液中のシリカ由り、Si:O₂重量基準で1乃至100%、特に5乃至60重量%となる量で使用する。

【0043】この方法では、CMCと組み合わせて、水溶性無機電解質或いは他の水溶性高分子から成る凝集成長助剤を使用することもできる。水溶性無機電解質としては、水溶性であって、ゾル等に対して凝集作用を有する無機の電解質であれば任意のものを使用することができるが、周期律表第1族、第2族、第3族、第4族金属或いは他の遷移金属の硫酸塩或いは有機酸塩が使用され、その適当な例は次の通りである。

【0044】アルカリ金属塩、例えばNaCl、Na₂

SiO₄等のアルカリ金属の硫酸塩；アルカリ土類金属塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム等の鉱物塩；塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸チタニル等の他の水溶性金属塩。

【0045】また、凝集成長剤或いは凝集成長助剤として、他の水溶性高分子を使用することもでき、この目的に、CMCとの相溶性が良い、澱粉、グーガム、ローカストビーンガム、アラビヤガム、トラガントガム、ブリティッシュガム、クリスタルガム、セネガールガム、PVA、メチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリエチレングリコール、等のメニオン系の高分子を使用することもできる。

【0046】中和に用いる酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的観点からは、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸を用いるのがよく、これらの内でも、粒状物の収率や、粒径及び形態の一様さの点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、稀釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至1.5重量%の濃度で使用するがよい。更にこれらの酸にはNaCl等の水溶性電解質、特に酸性塩、中性塩を加えておいても良い。混合に際しても使用する酸の量は部分中和により均質な混合溶液(透明である)を生成するようなものであり、混合液のpHが1.0、2乃至1.1、2。特に1.0、5乃至1.1、0となるような量で用いるのがよい。

【0047】この方法では、上記各成分の添加順序には制限がなく、例えばケイ酸アルカリ水溶液に酸を加えた後、凝集成長剤を加えてもよく、また逆にケイ酸アルカリ水溶液に凝集成長剤を加えた後、酸を加えてもよい。これらを同時に加えてもよいことは当然である。凝集成長助剤を用いる場合には、この凝集成長助剤は、各成分を添加するための水性媒体として用いてもよく、或いは酸中に予め添加しておいてもよい。各成分を十分混合して、均質化させた後、この混合液を静置して部分中和物の粒状物を析出させる。

【0048】この析出条件としては、一般に0乃至100°C好適には10乃至40°Cの温度で1乃至50時間好適に3乃至20時間程度の放置が適している。一般に温度が低い程、析出粒子の粒径が大きくなり、温度が高い程析出粒子の粒径が小さくなる。かくして温度の制御により、粒状物の粒径を制御しうる。析出した粒子と母液とを分離し、水に再分散した粒子は、酸を加え中和した後、水洗、乾燥、分級等の操作を行って前述した処理用の原料とする。分離した母液や中和後の分散液には未析出のシリカ分や、凝集成長剤が含有されているので、これらは次の混合析出に有効に再利用できることになる。

【0049】また必要に応じて、混合液に、粒径が微細な任意のシリカゾル、シリカゲルまたは無水シリカ粉末

を核剤或いは増量剤として、シリカ全量當り SIO_2 基準で前述した量で予め添加しておくことも出来る。用いるシリカはサブミクロンの粒径を有することが好ましい。

【0050】(3) シリカゲル微粒子分散液の造粒法
また、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、ケイ酸アルカリ溶液と鉛酸とを瞬時に混合してゾルを形成させ、形成されるゾルを気体媒体中に放出させてゲルを形成させるに際し、ケイ酸アルカリ溶液或いは鉛酸の少なくとも一方に水不溶性固体粒子をマクロボア増進剤として分散させることによっても製造される。

【0051】ケイ酸アルカリとしては、前述した組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウムの水溶液を使用する。

【0052】ケイ酸アルカリの濃度は、 SIO_2 基準で 1.00 乃至 2.25 g / 1 の濃度、特に 1.30 乃至 1.50 g / 1 の濃度を有するものが好適である。

【0053】酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸等の鉛酸を用いるのがよく、これらの内でも、球状シリカゲルの性能、粒径及び形態の一様さの点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に 1 乃至 1.5 重量% の濃度で使用するのがよい。

【0054】ケイ酸アルカリ或いは酸に添加する固体粒子としては、水不溶性で水性媒体になじみ（親和性）があり且つ安定であるものであれば、無機のものでも有機のものでも広く使用しうるが、一般には無機のものが好ましい。

【0055】無機の固体粒子として、周期律表第III A 族、第IV A 族、第V B 族、或いは第VI B 族元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物、または複合水酸化物を挙げることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化バラジウム、酸化白金、ケイ酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0056】これらの内でも、シリカ、アルミナ、チタニアまたはジルコニアが好適なものであり、特にシリカとしては非晶質シリカ、アルミナとしてはギブサイト型水酸化アルミニウム、擬ペーマイト型アルミナゲル等の比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが有利に使用される。

【0057】また、無機の固体粒子としては、テクトアルミノケイ酸塩或いはフィロアルミノケイ酸塩、特に天然または合成の粘土或いはゼオライトを用いることができる。粘土鉱物としては、モンモリロナイト、バイオライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、シーコナイト、ハロイサイト、バイロフィライト、カオリナイト、アンチゴライト、セビオライト、パリゴルスカ

イト、バーミキュライト等を挙げることができる。ゼオライトとしては、A型、X型、Y型、P型の各種ゼオライト、モルデナイト、シリカライト、ZSM-5 等を挙げることができる。また、これらの酸処理物や焼成品を用いることもでき、更に、固体粒子として、活性炭を用いることもできる。

【0058】固体粒子が 0.01 乃至 $1.5 \mu\text{m}$ の平均粒径、特に 0.1 ～ $2 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒子であるのが好ましい。

【0059】固体粒子は、ケイ酸アルカリ溶液に分散させても、鉛酸に分散させてもよく、アルカリに安定な固体粒子、例えば水酸化アルミニウムはケイ酸アルカリに加えるのがよく、一方酸に安定な固体粒子、例えば非晶質シリカは鉛酸に加えるのがよい。

【0060】固体粒子 (SP) は、ケイ酸アルカリ中のシリカ (SIO_2) 基準で、 $SIO_2 : SP = 95 : 5$ 乃至 $65 : 45$ 、特に $65 : 15$ 乃至 $70 : 30$ の重量比となる量で用いるのがよい。

【0061】また、固体粒子を分散させたケイ酸アルカリ溶液或いは鉛酸は、20 センチポイズ以下の粘度を有するべきであり、上記粘度に維持することにより、ケイ酸アルカリと鉛酸との混合を経て短時間の内にしかも均一に行うことができる。

【0062】この方法では、このように製造した、少なくとも一方に固体粒子が添加されたケイ酸アルカリと鉛酸とを二流体ノズルに供給し、両者を瞬時に混合してゾルを形成させ、次いで気体媒体中に放出してゲル化させる。

【0063】二流体ノズルに対するケイ酸アルカリ及び鉛酸の供給比率は、混合時の pH が 6 乃至 1.1 となるようなものであるのがよく、また流量の比率は、種々変化させうるが、一般に $7.0 : 3.0$ 乃至 $5.0 : 6.0$ の範囲にあるのが望ましい。

【0064】二流体ノズルとしては、内筒部と外筒部とを備え、内筒部の先に混合部及び混合部の先に吐出口があるノズルが使用され、内筒部に一方の流体を供給し、内筒部と外筒部との間の環状部に他方の流体の通路があるものが適している。内筒部及び環状部に流体を供給するには、その接線方向に流体を導入して、旋回流を生じさせることができ瞬時の混合を可能にする上で好ましく、両者の旋回方向が互いに逆向きであることが最も好ましい。一般に必要でないが、特公昭 48-13834 号公報に記載されているように旋回流発生用の案内羽根を設けることができる。

【0065】二流体ノズルから吐出されるシリカゾルは、気体媒体中で液滴の形に保たれながらゲル化し、球状のシリカヒドロゲルとなる。ノズルからのヒドロゾルの吐出は、任意の方向に行ってよく、例えば円錐状に下向きに行ってもよく、また上向き或いは横向きに行ってもよい。

【0066】シリカヒドロゲルの落下方には、水性媒体を収容したシリカヒドロゲルの受け貯槽を設けるのがよい。この受け貯槽では、シリカヒドロゲルの熟成或いは脱アルカリ等を行わせることが好ましい。

【0067】一般に、受け貯槽に希アルカリ水溶液を張り込んでおくと、シリカヒドロゲルを破碎することなく回収できると共に、これを熟成することによって、性能及び形状の安定したシリカゲルを得ることができる。熟成処理は、40乃至15°Cの温度で4乃至16時間程度が適当である。

【0068】熟成処理を終えたシリカヒドロゲルは、ゲル中に残留するアルカリ分を除くために、酸処理による脱アルカリ処理に付するのがよい。この脱アルカリ処理は、pH 1乃至3.5の酸水溶液を使用して、40乃至15°Cの温度で8乃至24時間程度の処理が適当である。

【0069】これらの処理を終えたシリカゲルは洗浄処理に付する。洗浄処理は、流水を使用して、pHが7.5±0.1の範囲にあり、且つ伝導度が50mSの範囲となるようにするのがよい。

【0070】最後に得られたシリカゲルを乾燥して、シリカのキセロゲルとする。この乾燥は、80乃至200°Cの温度で、12乃至48時間程度行うのが好ましい。乾燥は、水蒸気の存在下に、所定蒸し乾燥として行うこともできる。

【0071】上記のようにして得られる多孔質の非晶質シリカ系定形粒子の焼成処理は、300乃至1300°Cの温度で行うが、この焼成の具体的条件は、非晶質シリカ系定形粒子が前述した物性を有するような細孔の制御が行われるように定める。勿論この焼成条件は粒子形状の破損を招くものであってはならない。

【0072】一般的にいって、焼成温度が高くなるほど、また同じ温度では焼成時間が長くなるほど、細孔の収縮の程度は大きくなる。かくして、原料が有する比表面積及び細孔容積と、所望とする比表面積及び平衡水分吸湿量（pH 6.0%）との兼ね合いで焼成条件を決定すればよい。

【0073】また、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子に、アルカリ金属分或いはアルカリ土類金属分を添着させることも、該粒子中の細孔を収縮させて、非晶質シリカ系定形粒子が前述した物性を有するように細孔の制御を行うに有効である。

【0074】アルカリ金属分やアルカリ土類金属分は、吸湿性を損なわない範囲の量で用いるべきであり、一般に多孔質の非晶質シリカ系定形粒子に対して、酸化物基準で1重量%以下、特に2重量%以下の量で用いるべきである。アルカリ金属分やアルカリ土類金属分を1重量%以上で用いると、焼成を行わない場合にも所望の細孔の制御が行われることが了解されるべきである。勿論、細孔の制御が所望の程度にまで進行していないときに

は、焼成処理を行えばよい。

【0075】本発明の吸湿性充填剤は、格別の処理を行うことなく、半導体封止用樹脂組成物中に配合できることは当然であるが、所望によっては公知の配合剤で前処理した後、樹脂組成物中に配合することができる。

【0076】例えば、粉体としての流動性や粒子の樹脂中への分散性を一層向上させるために、気相法シリカ、気相法アルミナ、気相法チタニア等の微粒子分散性向上剤を、1乃至10重量%程度の量で外添することができる。

【0077】【エポキシ樹脂】本発明において、エポキシ樹脂としては、従来封止材の分野に使用されているエポキシ樹脂は全て使用でき。一般に1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂が使用される。エポキシ樹脂としては、ポリグリシルエーテル、ポリグリシルエステル、環式エポキシ樹脂などの各種のものがあるが、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシルアミン型、多価フェノールのグリシルエーテル及びこれらの奥素化物などが適当である。

【0078】【硬化剤】硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものは殆んど用いることができ、例えば、アミン類、ポリアミドアミン類、酸無水物類、ポリアミド類、ジシアンジアミド等が使用できる。具体的には、アミン類としては、N-アミノエチルビペラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロジアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が用いられ、酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、無水マレイン酸等が用いられる。

【0079】【充填剤】本発明においては、上記吸湿性充填剤を、単独で充填剤として使用することもできるし、他の充填剤と組み合わせて使用することもできる。他の充填剤としては、繊維性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、アタバルド、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、フリント、炭酸カルシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、ひる石、ホワイティング、マイカ、ろう石クリーイ、石こう、炭酸ケイ素、ジルコン、ガラスピーズ、シラスバルーン、アスペスト、ガラス繊維、カーボン繊維、ロックウール、スラグウール、ボロンウスイカ、スチレンレススチール繊維、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、チタンエロー、酸化クロムグリーン、群青、紺青等が挙げられる。

【0080】【配合処方】本発明の封止材組成物において、前記硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるに十分な量で使用され、一般にエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基1当量に対して、硬化剤中のエポキシ基と反応する官能基が0.6~1.4当量、好ましくは0.8~1.2当量となるような量で用いられる。

【0081】一方、無機充填剤は、組成物全体当たり6.6乃至9.0重量%、特に7.6乃至9.0重量%を占めるように配合するのがよく、本発明による吸湿性充填剤は無機充填剤の少なくとも5重量%を占めるように配合するのがよく、勿論無機充填剤の全量が吸湿性充填剤であっても、一部が吸湿性充填剤であってもよい。

【0082】本発明の半導体封止用樹脂組成物には、それ自体公知の樹脂配合剤を配合することができる。例えば、(イ)天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、(ロ)ステアリン酸、ラウリル酸等の脂肪酸系のもの、(ハ)ステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、(ニ)ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエスチル系のもの、(ホ)セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、(ヘ)ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケンおよび

(ト)それらの混合系滑剤乃至離型剤や、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック等の顔料等をそれ自体公知の処方に従って配合することができる。

【0083】本発明の半導体封止用樹脂組成物の調製に当たっては、上述した各種成分、即ち、エポキシ樹脂、硬化剤、吸湿性充填剤或いは更に無機充填剤を配合ブレンドし、ミキサー或いはローラー等で混練して、成形用の組成物とし、これをトランジスター、IC、LSI等の半導体素子の封止用の被覆、成形モールド、収納容器(パッケージ)等の成形に用いる。勿論、本発明の半導体封止用樹脂組成物は、液体乃至半固体の形で、パッケージの容器と蓋との接觸に用いることもできる。

【0084】

【実施例】本発明を次の例にて更に説明する。本実施例の粉末物性は以下の方法で測定した。

1. 粒径

走査型電子顕微鏡(日立製S-570)で得られた写真像から、代表的な粒子を50ヶ選んで、スケールを用いて粒子像の直徑を測定し粒子径とした。

2. D25/D75

コールターカウンター(コールターエレクトロニクス社製TA-11型)法によりアバチャーチューブ50μを用いて測定し、積算値の25%の粒度値を75%の粒度値で除して求めた。

3. 比表面積、總孔容積

カルロエルバ社製Sorptomatic Series 1800を使用し、 BET法により測定した。

4. 濃密度

JIS K-6220.6.8に準拠して測定した。

5. 吸湿量

試料約1gをあらかじめ重量を測定した40×40mmの秤量ビンに入れ150°Cの電気恒温乾燥器で3時間乾燥後デシケーター中で放冷する。次いで試料の量を精算し、あらかじめ硫酸で関係温度50%に調製したデシケーター中に入れ72時間後の重量を測定し求めた。

6. 吸油量

JIS K-6220.6.2.1に準拠して求めた。

7. pH

JIS K-5101.2.6に準拠して求めた。

8. 組成率

浸漬法により求めた。

9. U、Tgの分析

試料を硫酸、硝酸及びフッ化水素酸で分解した後、希硫酸に溶かし所定溶液とし、得られたこの溶液中のU、Tgの測定をICP質量分析法で求めた。

【0085】実施例1

内容積150リットルの攪拌機付樹脂製反応容器に3N-HCl溶液7.5kgと水澤化学工業(株)製シルトンAMT-シリカ#100B、#300B(Pc型ゼオライト)を処理して得られる球状シリカ粒子、平均粒径1.5μm)及び同じくシルトンANS-200(24面体のアナライスムを酸処理して得られる24面体シリカ粒子、平均粒径2.1μm)粉末の各1.0kgをそれぞれ分散させ、攪拌下に徐々に85°Cに加温させ、その温度で7時間熱処理を行った。次いでこの酸処理スラリーを吸引過し、純水で十分洗浄後、更に同様の処理を3N-硝酸で行い純水で十分水洗、濾過させて含水ケーラーの試料1-0(#100B)、2-0(#300B)、3-0(ANS-200)を得た。この含水ケーラーの試料1-0、2-0、3-0を110°Cの恒温乾燥器で乾燥後粉碎し、さらに電気炉で約900°Cの温度で40分焼成して試料1-1、2-1、3-1を得た。次に試料1-0、2-0、1-3各600gをホモミキサーで分散し濃度3.0%のスラリーに調節後、Na2O量がSiO2に対して0.8wt%になるように2.0%NaOH溶液を添加しさらに1時間攪拌後、150°Cの電気恒温乾燥器で20時間乾燥後、サンブルミルで粉碎し、乾燥品のそれぞれ試料1-2、2-2、3-2を得た。この粉末性状を第2表に示した。次に試料1-2、2-2、3-2を630°Cで1時間焼成してそれぞれ試料1-3、2-3、3-3を得た。その粉末の性状を第1表及び第2表に示した。

【0086】

【表1】

| | 試料1-9 | 試料2-8 | 試料3-9 | 試料4-1 | 試料5-1 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粒径 (μm) | 1.5 | 3.2 | 2.8 | 1.4 | 3.1 |
| D_{25}/D_{95} | 1.8 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.5 |
| 比表面積 (m^2/g) | 6.0 | 5.5 | 4.8 | 6.0 | 5.5 |
| 細孔容積 (ml/g) | 0.40 | 0.38 | 0.21 | 0.13 | 0.08 |
| ガラ密度 (g/cm^3) | 0.59 | 0.66 | 1.21 | 0.67 | 0.93 |
| 吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$) | 4.9 | 2.6 | 3.0 | 3.6 | 2.2 |
| pH | 4.6 | 4.6 | 4.8 | 6.9 | 6.5 |
| 屈折率 | 1.45 | — | 1.45 | — | 1.47 |
| MO (%) | — | — | — | — | — |
| Q、TR量 (ppb) | — | — | — | 10.12 | 10.32 |

【0087】

【表2】

| 試料No | 試料3-1 | 試料1-2 | 試料2-2 | 試料5-2 |
|---------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 粒径 (μm) | 2.0 | 1.8 | 3.3 | 2.0 |
| D_{25}/D_{95} | 1.8 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 比表面積 (m^2/g) | 3.3 | 4.2 | 4.8 | 3.3 |
| 細孔容積 (ml/g) | 0.04 | 0.18 | 0.08 | 0.04 |
| ガラ密度 (g/cm^3) | 1.8 | 0.70 | 0.32 | 1.30 |
| 吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$) | 5.7 | 7.4 | 6.5 | 6.7 |
| pH | 8.6 | 9.6 | 9.4 | 9.7 |
| 屈折率 | 1.40 | 1.47 | 1.47 | — |
| MO (%) | — | Na ₂ O 0.8 | Na ₂ O 0.5 | Na ₂ O 0.8 |
| Q、TR量 (ppb) | — | 10.12 | 10.12 | — |

【0088】実施例2

300リットルのステンレス製容器に市販3号ケイ酸ソ

ーダ (SiO_2 27.8%、 Na_2O 9%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 3.19) を 4.5 kg (全液量中の SiO_2 濃度として 6%) と水 1.05 kg を加えた後、攪拌しながらカルボキシメチルセルロース (エーテル化度 1.34、1% 粘度 230 cP) の粉末 1.63 kg (水分 8%) 加え充分分散後 26°C に調整する。ついで攪拌下にあらかじめ 26°C に調整した 6% 硫酸 5.7 kg をゆっくり注加し、注加終了後攪拌を止めその温度で 10 時間静置して本発明の前駆体である球状シリカ粒子を析出させた。次に析出した球状シリカ粒子のゲルを攪拌分散し、これに濃度 1.4% の硫酸を 4.1.6 kg 加え、1 時間の脱水処理を行った (この時の pH は 1.2 であった)。次にこのスラリーを吸引濾後、純水で十分水洗し濾過ケーリーをさらに 2N-塩酸溶液中に再分散させて十分に攪拌処理をし、同様に濾過・水洗をして粒径 2.2

μm の多孔質球状シリカの試料 4-0 を得た。この含水ケーリー (4-0) を 110°C の恒温乾燥器で乾燥後、粉碎しさらに電気炉で 960°C の温度で 30 分焼成して試料 4-1 を調整した。またこの含水ケーリー (試料 4-0) を高速ホモミキサーを使用して十分分散後 (SiO_2 濃度 1.8%)、 SiO_2 に対して Na_2O 分で 0.8% になる様に 10% NaOH 水 (和光純薬試薬特級を純水に溶解して調製) を加え、1 時間攪拌後、そのまま 150°C の恒温乾燥器で 24 時間かけて乾燥後、粉碎しサンプル (試料 4-2) を調製した。次いでこの粉末を 800°C で 1 時間焼成して、同様にサンプル (試料 4-3) を調製した。各々の試料の粉末性状を第 3 表に示した。

【0089】

【表 3】

| | 試料 4-0 | 試料 4-1 | 試料 4-2 | 試料 4-3 | 試料 4-4 |
|--------------------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 粒 球 (μm) | 2.2 | 2.4 | 2.2 | 2.1 | 2.6 |
| D_{10}/D_{90} | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.5 |
| 比表面積 (m^2/g) | 740 | 38 | 60 | 45 | 40 |
| 細孔容積 (ml/g) | 0.66 | 0.13 | 0.18 | 0.06 | 0.08 |
| 密度 (g/cm^3) | 0.36 | 0.38 | 0.48 | 0.57 | 0.75 |
| 吸油量 (ml/100g) | 1.9 | 6.8 | 13.8 | 6.4 | 7.3 |
| pH | 4.5 | 6.0 | 8.4 | 8.8 | 7.4 |
| 屈折率 | 1.48 | — | 1.47 | 1.48 | 1.47 |
| MO (%) | — | — | Na ₂ O 0.6 | Na ₂ O 0.8 | Na ₂ O 0.5 |
| U、TB 値 (ppm) | — | 12.12 | — | 12.12 | 12.12 |

【0090】実施例 3

実施例 2 で CMC の量を 0.89 kg とし総重量は水で同量になるように調整し、さらに液温を 10°C にした以外は実施例 2 と同様に MgO として 0.5% (SiO_2 に対して) となるように純水で 1:1 に希釈した $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬試薬特級) 溶液を加え、実施例 2 の試料 4-1 と同様に粉碎・乾燥・焼成して試料 5-1 を調製した。その粉末性状を第 3 表に示した。

【0091】比較例 1

実施例 1 で Na_2O の量が 6% になるように添加して乾燥

した場合は溶解 (溶融) した状態で固いブロック状になり球状粒子の原型が認められなかった。

【0092】比較例 2

実施例 1 で焼成温度を 1400°C としたところ球状粒子の原型は認められなく、固いブロック状になった。

【0093】実施例 4-8

第 4 表に示した配合割合で混合、混練、粉碎して封止用エポキシ樹脂成形材料を調製したが、エポキシ樹脂としてはエポキシ当量 220、軟化点 80°C のビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用い、フェノール樹脂としては水酸基当量 1.04、軟化点 87°C のノボラック型フェノー

ル樹脂を用い、シリカとしては市販品（8 μm、比表面積2 m²/g以下、吸湿率RH50%で1%未満）と本実施例品を添加した。次に該封止用成形材料をトランスマッパー成形機を用いて金型温度175°C、成形圧力60

k g/cm² 硬化時間5時間で素子の封止成形した。

【0094】

【表4】

| | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|-------------|------|------|------|------|------|
| エポキシ樹脂 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| フェノール樹脂 | 50 | 50 | 50 | 60 | 50 |
| トリフェニルホスフィン | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| カルタバックス | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| シランカップリング剤 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| カーボンブラック | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 三線化アントモン | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 試料1～1 | 240 | — | — | — | — |
| 試料2～3 | — | 384 | — | — | — |
| 試料3～3 | — | — | 480 | — | — |
| 試料4～1 | — | — | — | 192 | — |
| 試料5～3 | — | — | — | — | 248 |
| 用液シリカ(8 μm) | 240 | 96 | — | 288 | 280 |

(*) ターミナルキシブロビルトリメチシラン、配合は重量比

成型性は流出パリの状態と、溶融粘度の状態で評価し。半田処理後の耐湿性の評価は250°Cの半田浴に10秒間浸漬し、次いで127°C、2、5気圧の飽和蒸気中でプレッシャー、クッカー、テスト(PCT)を行い、アルミニウム配線の腐食状態等を目視観察し、それぞれ流

出パリの流出性、粘着性、溶融粘度の均一性、発泡の有無及び耐湿性等を良、不良で評価をし、その結果を第5表に示した。

【0095】

【表5】

| | 流出性 | 溶融粘度 | 耐湿性 50時間 | 耐湿性 200時間 |
|------|-----|------|-------------|--------------|
| 実施例4 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例5 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例6 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例7 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例8 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 比較例3 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 |
| 比較例4 | 不良 | 不良 | 不良 | 不良 |
| 比較例5 | 不可 | 不可 | 不可 | 不可 |

【0096】比較例3

実施例4でシリカを市販の不定形シリカ($8\text{ }\mu\text{m}$)48.0重量部にした以外は実施例4と同様に試験した。結果を第5表に示した。

【0097】比較例4

実施例4で試料1-1の代わりに不定形のゼオライトであるY型ゼオライト粉末(ミズカシープスY-400(水素化学社製)の110°C乾燥品を24.0重量部添加した以外は実施例4と同様に試験した。結果を第5表に示した。

【0098】比較例5

実施例7で試料4-1の代わりに不定形のシリカゲル粉末(粒径3 μm 、比表面積7.00 m^2/g 、嵩密度0.50 g/cm^3)の110°C乾燥品を24.0重量部添加した以外は実施例4と同様に試験したが、樹脂と混合する事が不可能であった。

【0099】

【発明の効果】本発明によれば、特定の粒径、比表面積、平衡水分吸湿量(RH 50%)及び嵩密度を有する非晶質シリカ系定形粒子を、半導体封止用の吸湿性充填剤として用いることにより、従来のエボキシ樹脂系封止材における前記欠点が解消され、樹脂中の水分吸着性及び保持性とその持続性とに優れており、樹脂組成物の配合性や成形性等にも優れている半導体封止用樹脂組成物を提供することができた。

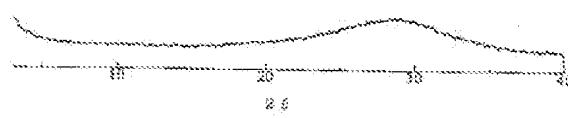
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる非晶質シリカ系定形球状粒子の一例の走査型電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)である。

【図2】上記非晶質シリカ系定形粒子のX線回折像である。

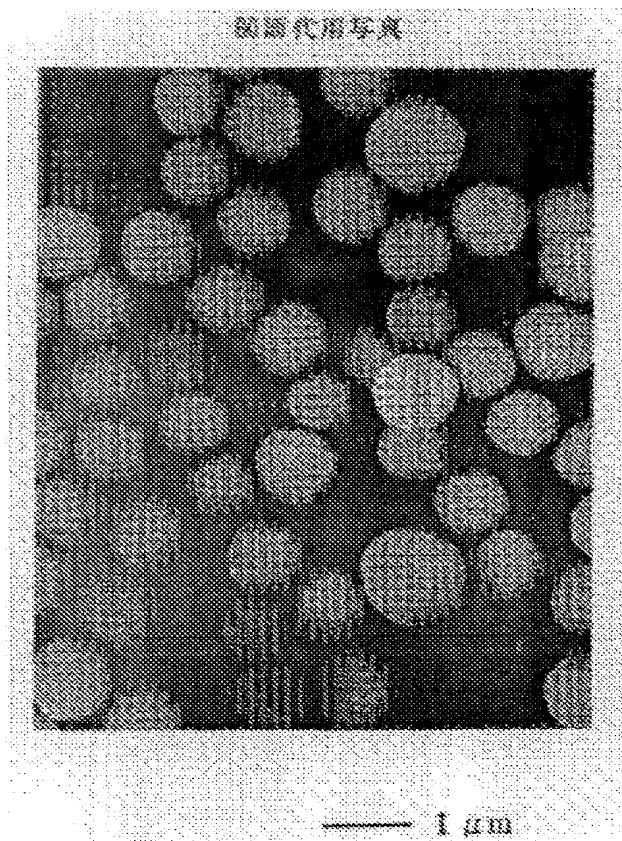
【図3】本発明の非晶質シリカ系定形粒子、シリカゲル及びゼオライトについて、RH 50%における吸湿量と時間との関係をプロットしたグラフである。

【図2】

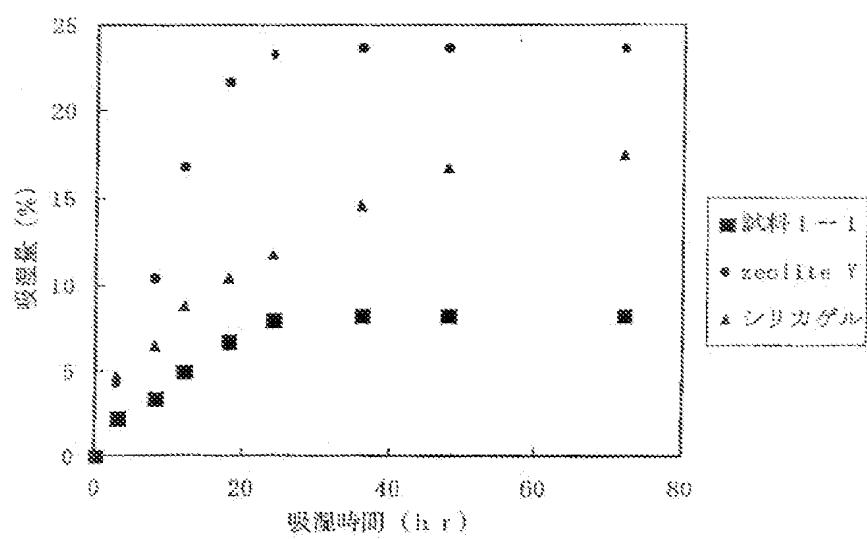


X線回折像

【図2】



【図3】



RH 50%に於ける吸収量